

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie“ 196, 4, 1950
Herausgegeben von K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, K. Hauße, R. Rompe

Über das Siedegleichgewicht des Systems Methanol-Aceton-Chloroform

Von

Hans Lang

Mit 17 Abbildungen im Text



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
GEEST & PORTIG K.G., LEIPZIG
1950



Über das Siedegleichgewicht des Systems Methanol-Aceton-Chloroform.

Von

Hans Lang.

(Mit 17 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 8. 50.)

Es wurde das Siedegleichgewicht des ternären Systems Methanol-Aceton-Chloroform bei 760 Torr in einem modifizierten Apparat nach OTHMER untersucht. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit und des koexistenten Dampfes wurde durch Messung des Lichtbrechungsvermögens und der kinematischen Zähigkeit bestimmt. Siedepunkte wurden in einem Apparat des COTRELL-Typs gemessen. Die Gleichgewichtskurven der drei binären Systeme wurden mit Literaturwerten verglichen. Ein zweiter azeotroper Punkt, der von OTHMER vermutet wurde, ist bei dem System Aceton-Methanol nicht vorhanden. Die Gleichgewichtsmessungen am ternären System zeigten, daß ein ternäres azeotropes Gemisch existiert, dem ein Sattelpunkt in der Siede­fläche entspricht. Durch die Existenz dieses Sattelpunktes ist auch das Rektifikationsverhalten des Systems bestimmt, wie auf Grund einer allgemeinen Theorie dargelegt und durch experimentelle Untersuchungen belegt wurde.

Einführung.

EWELL und WELCH¹⁾ schlossen im Jahre 1945 aus Rektifikationsuntersuchungen an dem System Methanol-Aceton-Chloroform, daß die Siede­fläche dieses Systems einen Sattelpunkt aufwies. Ziel der vorliegenden Untersuchung war, auf unmittelbare Weise — durch Gleichgewichtsmessungen — diesen Sachverhalt nachzuprüfen. Es gelang, nicht nur die Angaben von EWELL und WELCH zu bestätigen, sondern auch die Kenntnis des Rektifikationsverhaltens des betrachteten Systems zu vertiefen und in eine allgemeine Theorie einzuordnen²⁾.

¹⁾ R. H. EWELL, L. M. WELCH, Ind. Engng. Chem. **37** (1945) 1224.

²⁾ R. HAASE, H. LANG, Chem.-Ing.-Technik (im Druck).

Um die Jahrhundertwende führten SCHREINEMAKERS³⁾, VAN DER WAALS⁴⁾ und VAN DALFSEN⁵⁾ maßgebliche Untersuchungen an Verdampfungsgleichgewichten ternärer Systeme durch. Auf diese Forscher geht unter anderem die grundlegende theoretische Erörterung der Thermodynamik der Dreistoffgemische zurück. In neuerer Zeit hat HAASE⁶⁾ 7) 8) 9) 10) eine zusammenfassende und in mehreren Punkten ergänzende Darstellung des gesamten Gebietes gegeben.

Bisher wurden nur wenige Siedegleichgewichte ternärer Systeme gemessen. Das Gemisch Benzol-Aceton-Chloroform untersuchten REINDERS und DE MINJER¹¹⁾, COLBURN und Mitarbeiter¹²⁾ maßen das System *n*-Butan-1-Butylen-Furfurol, CRAWFORD und Mitarbeiter¹³⁾ das System Methanol-Methylazetat-Wasser. Weitere Arbeiten stammen von OTHMER und TOBIAS¹⁴⁾, sowie WARING und BENEDICT¹⁵⁾. Diese Aufzählung, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, berücksichtigt nicht Systeme mit Mischungslücke.

Experimentelles.

Die Ausgangsstoffe, mit denen die Messungen ausgeführt wurden, wurden durch Rektifikationen gereinigt. Das verwendete Aceton besaß keinen nachweisbaren Aldehyd- und Methanolgehalt; der Wassergehalt lag unter 0,01%. Mit einem ABBÉ-Refraktometer wurde der Brechungsindex bei 20° C zu $1,3590 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ gemessen.

Der dem Chloroform zur Stabilisierung zugesetzte Alkohol wurde durch Rektifikation entfernt. Die Reaktion auf Alkohol, Phosgen,

³⁾ F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. physik. Chem. **36** (1901) 257, 413.

⁴⁾ J. D. VAN DER WAALS, Versl. Wis- en Natuurk. Akad. Wet. Amsterdam **10** (1902) 544, 665, 862; **11** (1902) 88, 224 oder Arch. Neerl. (2) **7** (1902) 343.

⁵⁾ B. M. VAN DALFSEN, Dissertation, Amsterdam 1906.

⁶⁾ R. HAASE, Z. Naturforschg. **2a** (1947) 492.

⁷⁾ R. HAASE, Z. physik. Chem. **194** (1950) 217.

⁸⁾ R. HAASE, Z. physik. Chem. **194** (1950) 237.

⁹⁾ R. HAASE, Z. Naturforschg. **4a** (1949) 342.

¹⁰⁾ R. HAASE, Z. physik. Chem. (im Druck).

¹¹⁾ W. REINDERS, C. H. DE MINJER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940) 207, 369, 392.

¹²⁾ A. P. COLBURN, J. A. GERSTER, T. S. MERTES, Ind. Engng. Chem. **39** (1947) 797.

¹³⁾ A. G. CRAWFORD, G. EDWARDS, D. S. LINDSAY, J. chem. Soc. London (1949) 1034.

¹⁴⁾ D. F. OTHMER, Ph. E. TOBIAS, Ind. Engng. Chem. **34** (1942) 6.

¹⁵⁾ W. WARING, J. physic. Chem. **46** (1942) 524; M. BENEDIKT, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **41** (1945) 371.

Salzsäure und Chlor war dann negativ. Das gereinigte Produkt enthielt noch etwa 0,02% Wasser und wies einen Brechungsindex von $1,4462 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ auf. Es hielt sich bei entsprechender Aufbewahrung einige Tage unzersetzt.

Das durch Rektifikation gereinigte Methanol enthielt 0,03–0,04% Wasser und Formaldehyd, dessen Menge in der Nähe der Nachweisgrenze lag. Der Brechungsindex betrug $1,3920 \pm 1 \cdot 10^{-4}$. Das Produkt wurde vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

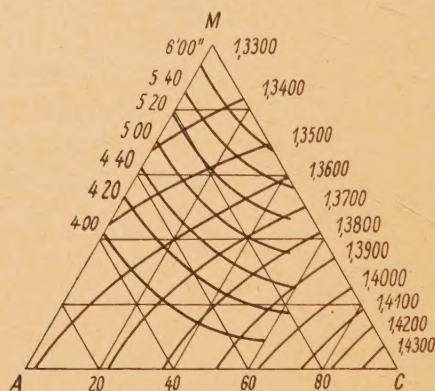


Abb. 1. System Methanol (M)-Aceton (A)-Chloroform (C), Kurven konstanten Brechungsindex und konstanter Zähigkeit bei 20° C. Koordinaten: $\nearrow$ Gew.% Methanol $\rightarrow$ Gew.% Chloroform. Die kinematische Zähigkeit ist zahlenmäßig durch die Auslaufzeit aus einer Kapillaren in Minuten ' und Sekunden '' ausgedrückt.

lagen, Brechungsindex und Auslaufzeit aus einer Kapillaren bestimmt und der Zusammenhang zwischen den genannten Größen und der Konzentration linear interpoliert. Die Mischungen, die zu solchen Eichmessungen dienen sollten, wurden in eine Wägepipette eingewogen.

Die Messungen des Brechungsindex erfolgten zum größten Teil mit einem Zeiß-Eintauch-Refraktometer. Die Form des Meßbechers, der in einen HÖPPLER-Thermostaten eintauchte, war so gewählt, daß 4–5 cm³ Meßgut zur Messung genügten. Die Reproduzierbarkeit betrug etwa $2 \cdot 10^{-5}$ Einheiten des Brechungsindex.

Die Zähigkeit der Mischungen wurde in einem OSTWALD-Viskosimeter von 0,37 mm Kapillardurchmesser bestimmt. Die Auslauf-

Zur Analyse der Mischungen wurden 2 physikalische Verfahren ausgewählt: Die Messung des Brechungsindex und der kinematischen Zähigkeit. Die Kurven konstanten Brechungsindex und konstanter kinematischer Zähigkeit sind in Abb. 1 wiedergegeben. Sie zeigen, daß die ausgewählte Kombination zweier physikalischer Meßgrößen eine hinreichende Analysengenauigkeit gewährleistet. Zur Bestimmung der Zusammensetzung binärer Gemische wurden Eichkurven aufgenommen. Bei ternären Mischungen wurden von 3 Konzentrationen, die in der Nähe der gesuchten Zusammensetzung

zeiten betragen $3-6\frac{1}{2}$ min. Es wurde für eine reproduzierbare Halterung und eine genaue Temperierung des Viskosimeters ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) gesorgt. 4 cm^3 waren zur Messung erforderlich. Die Schwankungen in der Auslaufzeit betragen ungefähr

infolge mangelnder Temperaturkonstanz	0,07 sek,
infolge ungenauen Füllvolumens	0,07 sek,
infolge von Stoppfehlern	0,1 sek,
infolge mangelnder Staubfreiheit gelegentlich	0,5 sek.

Die isobaren Gleichgewichtsmessungen wurden in einem modifizierten Apparat nach OTHMER¹⁶⁾ ausgeführt (Abb. 2). Der von der siedenden Mischung in *A* aufsteigende Dampf wurde in der Vorlage *B* als Kondensat gesammelt und gelangte durch ein Überlaufrohr kontinuierlich in den Siedekolben zurück. An *C* wurde ein Manostat angeschlossen. Nach einer Siedezeit, in der sich die Vorlage etwa 6–8mal neu gefüllt hatte, trat ein stationärer Zustand ein. Die Zusammensetzung des Kondensates war dann die des Dampfes, der mit der siedenden flüssigen Mischung im Gleichgewicht stand. Das mit Dampf gefüllte Rohr oberhalb des Siedekolbens war mit einem schwach beheizten Wärmeisoliermantel umgeben zur Verhinderung eines Rücklaufes. — Darin liegt eine Hauptfehlerquelle früherer Messungen. — Das Füllvolumen der Gleichgewichtsapparatur betrug $50-70\text{ cm}^3$. Das Volumen der Vorlage war durch die zur Analyse notwendige Substanzmenge vorgeschrieben ($7-20\text{ cm}^3$). Das Kondensat wurde durch die in der Abb. 2 sichtbare Öffnung aus der Vorlage zur Analyse entnommen, dann wurde der Rückstand in die entleerte Vorlage geleitet und hieraus abpipettiert. Alle Messungen erfolgten bei 760 Torr. Eine Druckkonstanz von ± 1 Torr, die am einfachsten mittels eines großen Puffervolumens aufrechterhalten wurde, erwies sich als genügend. Sie wurde an einem Quecksilbermanometer kontrolliert.

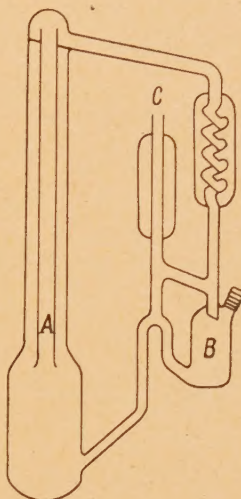


Abb. 2. Apparat zur Messung des Siedegleichgewichts nach OTHMER.

¹⁶⁾ D. F. OTHMER, Ind. Engng. Chem. **20** (1928) 743; Ind. Engng. Chem. Annal. Ed. 4 (1932) 232; Analyt. Chem. **20** (1948) 763.

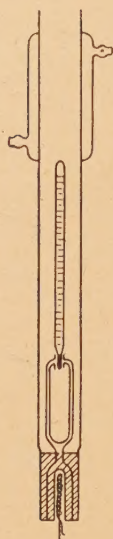


Abb. 3. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes nach CORTELL.

Siedepunktmessungen wurden in einem Apparat des CORTELL-Typs vorgenommen, wie er von BRUUN und SCHICKTANZ¹⁷⁾ angegeben ist (Abb. 3). Die Meßflüssigkeit wurde zum Sieden gebracht und zusammen mit Dampfblasen durch Pump- röhren nach oben getrieben. Das Zwei-Phasen- Gleichgewichtsgemisch spritzte dann auf die Ther- mometerkugel. Der emporströmende Dampf um- gab das Thermometer und wurde in einem großen angeschmolzenen Kühler kondensiert. Durch die obere Öffnung war die Druckleitung des Mano- staten geführt, der für eine Konstanz von $\pm 1/4$ Torr sorgte. Die abgelesene Siedetemperatur blieb in einem weiten Bereich der Heizleistung auf $1/100^\circ$ C konstant. Bei der Konzentrationsangabe von Mischungen mußte berücksichtigt werden, daß die Zusammensetzung der eingefüllten Mischung sich verschob, da Dampf das Volumen des Siederohres ausfüllte.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Das binäre System Aceton-Chloroform.

Die Analyse der Messungen erfolgte refraktometrisch. In der folgenden Tabelle 1 sind die Gleichgewichtsmessungen zusammen-

Tabelle 1.

760 Torr			760 Torr		
Mol% Chloroform		Trennfaktor	Mol% Chloroform		Trennfaktor
in der Flüssigkeit	im Dampf		in der Flüssigkeit	im Dampf	
19,5	12,3	0,577	64,8	64,8	1,000
19,6	12,3	0,576	69,1	70,8	1,088
27,3	19,2	0,631	74,7	77,6	1,180
28,0	20,5	0,774	80,7	84,0	1,266
46,1	39,8	0,637	84,5	88,0	1,351
53,4	49,7	0,862	87,0	90,2	1,386
62,0	61,2	0,967			

¹⁷⁾ N. BRUUN, S. T. SCHICKTANZ, Bur. Standards J. Res. 7 (1931) 851.

gestellt. Unter den „Trennfaktoren“ ist die Größe α zu verstehen die durch folgende Gleichung definiert ist:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}$$

(x = Molenbruch einer Komponenten der Flüssigkeit, y = Molenbruch derselben im Dampf).

Die Gleichgewichtskurve ist in Abb. 4 dargestellt. Der glatte Verlauf der Kurve, die man erhält, wenn man α gegen die Konzentration aufträgt, ist ein Kriterium für die Meßgenauigkeit (Abb. 5). Die Meßwerte stimmen sehr gut mit Angaben von REINDERS und DE MINJER¹¹⁾ überein. Die maximale Streuung in der Dampfkonzentration beträgt ± 2 Promille.

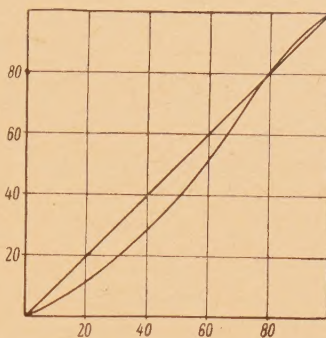


Abb. 4. System Aceton-Chloroform, Gleichgewichtskurve bei 760 Torr. Ordinate: Gew. % Chloroform im Dampf; Abszisse: Gew. % Chloroform in der Flüssigkeit.

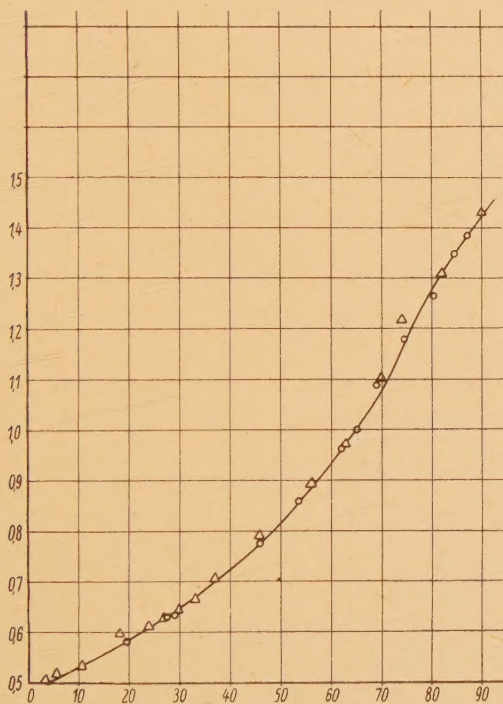


Abb. 5. System Aceton-Chloroform, Trennfaktor in Abhängigkeit von der Flüssigkeitskonzentration (760 Torr). Ordinate: Trennfaktor; Abszisse: Mol % Chloroform in der Flüssigkeit, $\circ$ eigene Meßpunkte, $\triangle$ Meßpunkte von REINDERS und DE MINJER.

Das binäre System Aceton-Methanol.

Tabelle 2.

760 Torr Mol% Methanol		Trennfaktor
in der Flüssigkeit	im Dampf	
4,1	5,1	1,269
4,3	5,3	1,258
10,0	12,2	1,241
11,0	13,0	1,203
18,2	19,2	1,073
20,1	20,7	1,038
21,3	21,8	1,027
24,4	24,2	0,992
29,7	28,2	0,929
56,9	48,5	0,715
67,6	56,0	0,609
76,7	64,5	0,550
78,2	65,9	0,539
86,2	75,7	0,500
93,6	87,0	0,461
95,5	90,5	0,450

Die Gleichgewichtskurve und die Kurve des Trennfaktors sind in den beiden Abb. 6 und 7 wiedergegeben. Der Unterschied zwischen der Zusammensetzung des Dampfes und derjenigen der Flüssigkeit ist

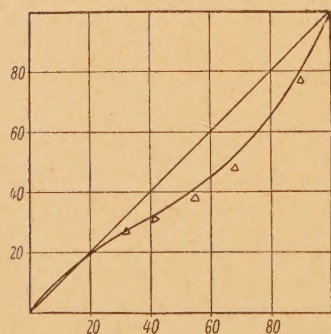


Abb. 6. System Aceton-Methanol, Gleichgewichtskurve bei 760 Torr. Ordinate: Gew.% Methanol im Dampf; Abszisse: Gew.% Methanol in der Flüssigkeit; $\triangle$ Meßpunkte von OTHMER.

geringer als der, den OTHMER¹⁴⁾ 1928 angegeben hatte, OTHMER'S Messungen lassen außerdem auf einen zweiten azeotropen Punkt in der Nähe von 5% Methanol schließen. Diese Angabe ist zum Teil in die Literatur übernommen worden. Sie konnte richtiggestellt werden (vgl. Abb. 8; bei der Zusammensetzung einer Mischung, die einem azeotropen Punkt entspricht, muß die Gleichgewichtskurve die eingezeichnete Diagonale schneiden). Thermodynamisch kann die Existenz zweier azeotroper Punkte in einem System grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Doch stellt die Er-

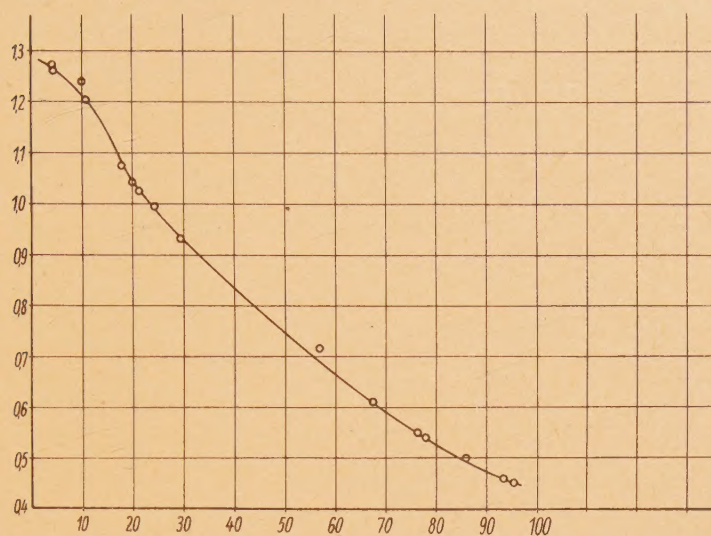


Abb. 7. System Aceton-Methanol, Trennfaktor in Abhängigkeit von der Flüssigkeitskonzentration (760 Torr). Ordinate: Trennfaktor; Abszisse: Mol% Methanol in der Flüssigkeit.

fahrung an über 2000 binären azeotropen Gemischen demgegenüber fest, daß bis heute noch kein solches System gefunden wurde.

Das binäre System Chloroform-Methanol.

Tabelle 3.

Mol% Chloroform		Trennfaktor
in der Flüssigkeit	im Dampf	
2,4	6,1	2,608
2,5	6,1	2,574
8,5	19,3	2,561
21,4	39,4	2,386
22,1	40,4	2,384
26,8	45,3	2,259
46,6	48,5	1,615
60,7	63,2	1,149
67,6	66,1	0,935
76,8	68,7	0,862
87,8	74,5	0,407

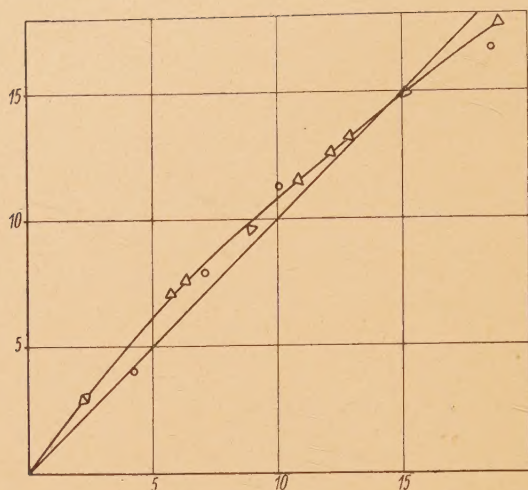


Abb. 8. Gemessene Gleichgewichtskurve des Systems Aceton-Methanol zwischen 0 und 19% Methanol mit Meßpunkten von OTTHER. Ordinate: Gew. % Methanol im Dampf; Abszisse: Gew. % Methanol in der Flüssigkeit. $\triangle$ eigene Meßpunkte, $\circ$ Meßpunkte von OTTHER.

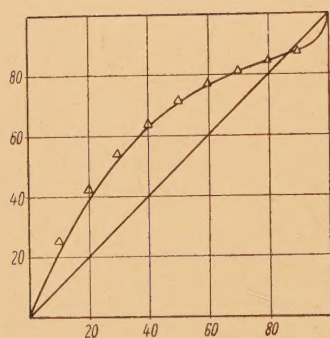


Abb. 9. System Chloroform-Methanol, Gleichgewichtskurve bei 760 Torr. Ordinate: Gew. % Chloroform im Dampf; Abszisse: Gew. % Chloroform in der Flüssigkeit. $\triangle$ Meßpunkte von TYRER.

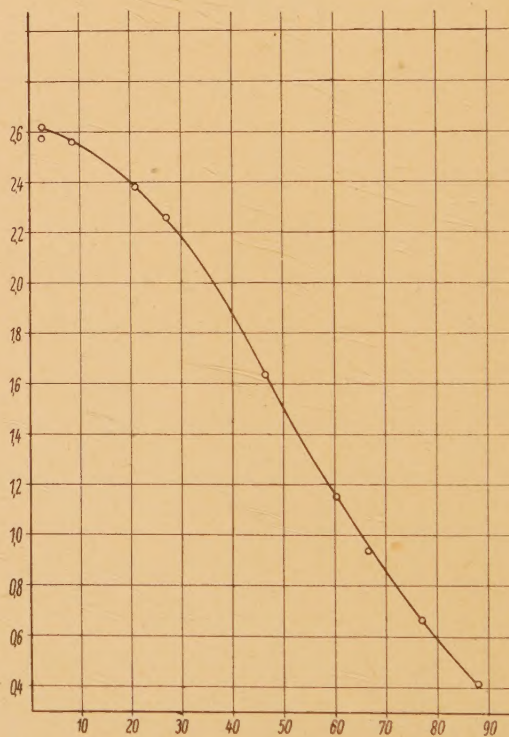


Abb. 10. System Chloroform-Methanol, Trennfaktor in Abhängigkeit von der Flüssigkeitskonzentration (760 Torr). Ordinate: Trennfaktor; Abszisse: Mol % Chloroform in der Flüssigkeit.

In Abb. 9 und 10 sind die Gleichgewichtskurven und die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Konzentration wiedergegeben. Die Meßpunkte liegen etwas tiefer als die von TYRER¹⁸⁾.

Das ternäre System Methanol-Aceton-Chloroform.

Die Analyse der Mischungen erfolgte refraktometrisch und viskosimetrisch und war auf einige Promille genau. In der mutmaßlichen Umgebung des Sattelpunktes wurden acht Gleichgewichtsmessungen vorgenommen. Die Meßergebnisse stehen in Spalte 1 bis 3 der nachstehenden Tabelle 4. Die Trennfaktoren α_{13} und α_{23} der Spalte 3 sind durch folgende Gleichungen definiert:

$$\frac{y_1}{1 - y_1 - y_2} = \alpha_{13} \frac{x_1}{1 - x_1 - x_2},$$

$$\frac{y_2}{1 - y_1 - y_2} = \alpha_{23} \frac{x_2}{1 - x_1 - x_2}.$$

(x_1 Molenbruch Methanol in der Flüssigkeit, y_1 im Dampf; x_2 Molenbruch Chloroform in der Flüssigkeit, y_2 im Dampf.)

In Spalte 4 und 5 findet man Trennfaktoren und Dampfkonzentrationen angegeben, die durch eine lineare Ausgleichsformel gewonnen wurden. In Abb. 11 sind in einem Dreieckskoordinatennetz, das den ternären Mischungsbereich abbildet, die zusammengehörigen Konzentrationen von Flüssigkeit und Dampf eingezeichnet und miteinander durch die sogenannten „Konncoden“ verbunden. Die Werte der Spalte 5 wurden in der Abbildung durch gebrochene Linien festgehalten.

Tabelle 4.

Flüssigkeit		Dampf		Trennfaktoren		Trennfaktoren berechnet		Dampf berechnet	
$100 \cdot x_1$	$100 \cdot x_2$	$100 \cdot y_1$	$100 \cdot y_2$	α_{13}	α_{23}	α_{13}	α_{23}	$100 \cdot y_1$	$100 \cdot y_2$
42,0	23,3	42,8	23,2	1,02	0,97	1,02	0,97	42,8	23,2
42,8	23,2	43,1	22,6	1,00	0,97	1,01	0,97	43,3	22,5
44,4	24,1	44,7	24,0	1,01	1,00	1,01	1,00	44,7	24,0
45,5	23,2	44,6	23,4	0,96	0,99	0,98	1,00	44,9	23,4
41,9	24,5	42,9	24,0	1,04	0,99	1,03	0,97	43,0	23,6
43,0	25,1	43,7	24,6	1,02	0,99	1,03	1,00	43,7	24,8
44,5	24,7	44,7	24,9	1,02	1,02	1,01	1,02	44,7	25,0
45,6	24,1	45,7	24,5	1,02	1,03	1,00	1,02	45,3	24,5

¹⁸⁾ D. TYRER, J. chem. Soc. London **101** (1912) 1104.

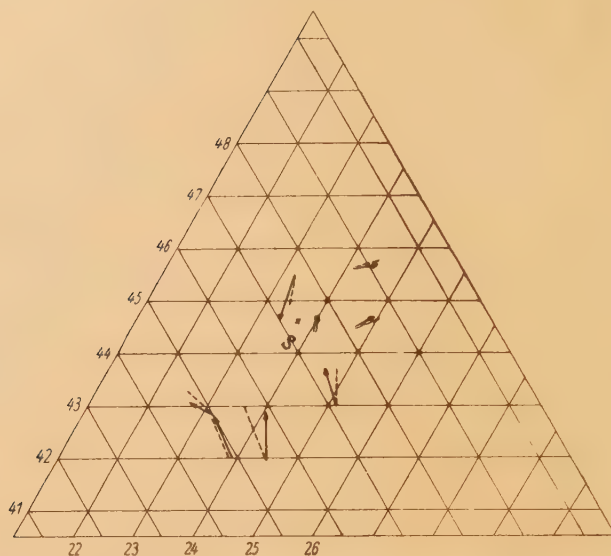


Abb. 11. System Methanol-Aceton-Chloroform, Konnoden in der Umgebung des Sattelpunktes (760 Torr). Koordinaten: ↗ Mol% Methanol, → Mol% Chloroform, gemessene Konnoden ——— nach einer Ausgleichsformel berechnete — — —.

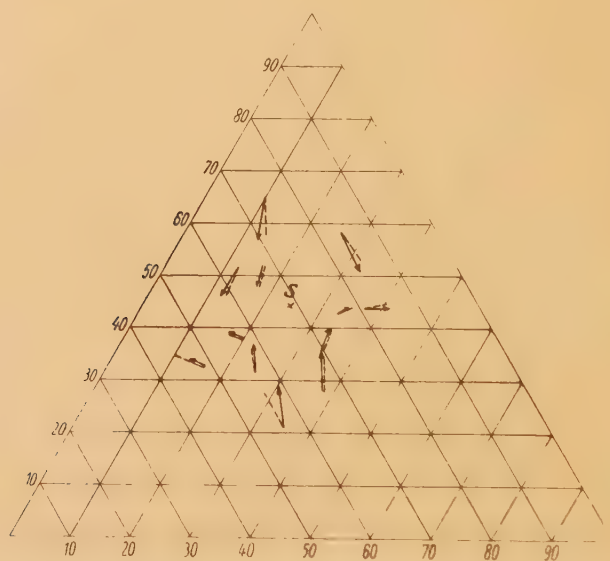


Abb. 12. Konnoden im System Methanol-Aceton-Chloroform (760 Torr), Koordinaten wie bei Abb. 11.

Im übrigen ternären Mischungsbereich wurden weitere zwölf Gleichgewichtsmessungen durchgeführt. Die Konnoden sind in Abb. 12 abgebildet.

Tabelle 5.

Flüssigkeit		Dampf		Trennfaktoren		Dampf berechnet	
$100 \cdot x_1$	$100 \cdot x_2$	$100 \cdot y_1$	$100 \cdot y_2$	α_{13}	α_{23}	$100 \cdot y_1$	$100 \cdot y_2$
32,4	25,3	37,0	21,6	1,17	0,88	36,2	21,5
21,0	34,7	28,7	29,5	1,46	0,91	28,3	28,4
37,5	19,8	39,1	17,2	1,02	0,85	39,0	16,7
32,6	15,9	34,4	12,5	1,02	0,76	35,2	10,7
52,1	12,3	46,1	11,6	0,75	0,80	46,1	12,7
51,9	15,9	47,9	16,6	0,84	0,94	47,7	16,6
64,9	10,2	57,1	12,7	0,73	1,02	57,4	14,1
58,0	26,2	51,2	33,2	0,89	1,28	52,7	31,9
44,4	37,2	44,1	40,8	1,21	1,34	44,6	39,9
42,8	33,2	43,9	35,1	1,17	1,21	43,8	34,6
35,7	34,2	39,8	33,2	1,23	1,07	39,7	33,4
27,7	37,5	35,5	34,3	1,48	1,05	34,1	34,7

Die gemessenen Trennfaktoren wurden benutzt, um die Niveaulinien einer $\alpha_{13}(x_1, x_2)$ - und $\alpha_{23}(x_1, x_2)$ -fläche zu zeichnen. In Abb. 13 sieht man, daß ein ternärer Punkt existieren muß, für den $\alpha_{13} = 1$ und $\alpha_{23} = 1$ wird. Es gibt also ein ternäres Extremum.

Die Konnoden sind Tangenten an die sog. „Destillationslinien“, die die zeitliche Änderung des Rückstandes einer einfachen Destillation beschreiben. Hierunter wollen wir den Vorgang verstehen, bei dem aus einer siedenden Mischung dauernd Gleichgewichtsdampf entweicht. Die Destillationslinien verlaufen nach einem allgemeinen Gesetz im Sinne steigender Temperatur. Wenn man mit Hilfe der Siedetemperaturen der reinen Komponenten und der azeotropen Punkte ein qualitatives Bild der Siedefläche entworfen hat, kann man die Richtung der Destillationslinien und damit der Konnoden in der Umgebung des Sattelpunktes angeben (Abb. 14). Die durch Gleichgewichtsmessungen ermittelten Konnoden passen in das entworfene Bild, das für einen Sattelpunkt charakteristisch ist.

Diese qualitativen Betrachtungen lassen sich exakt fassen. Für die unmittelbare Umgebung des Sattelpunktes M wollen wir die Molenbrüche x_1 und x_2 schreiben:

$$x_1 = x_1^M + \xi,$$

$$x_2 = x_2^M + \eta$$

und nach dem Vorgang von VAN DALFSEN⁵⁾ und HAASE⁹⁾ die Logarithmen der Trennfaktoren als lineare Funktionen der Konzentrationen darstellen

$$\begin{aligned}\ln \alpha_{13} &= \beta_M \xi + \delta_M \eta, \\ \ln \alpha_{23} &= \delta_M \xi + \gamma_M \eta.\end{aligned}\quad (1)$$

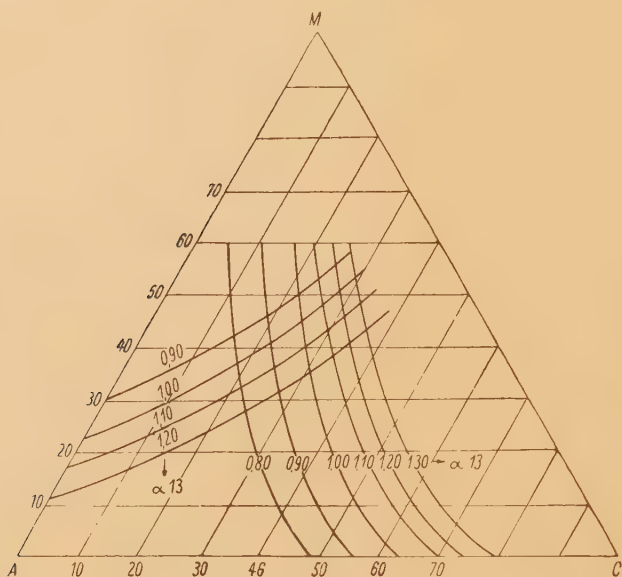


Abb. 13. Fläche der Trennfaktoren (760 Torr). Koordinaten: ↗ Mol% Methanol,
→ Mol% Chloroform.

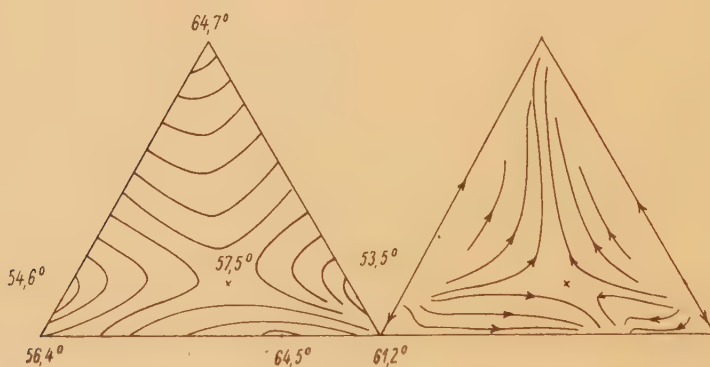


Abb. 14. Kurven konstanter Siedetemperatur und Destillationslinien in schematischer Darstellung.

Dann gilt für einen Sattelpunkt der Dampfdruck- oder Siedefläche⁹⁾:

$$\alpha_{13} = 1; \quad \alpha_{23} = 1; \quad \beta_M \gamma_M - \delta_M^2 < 0. \quad (2)$$

Das umgekehrte Ungleichheitszeichen entspricht einem Maximum oder Minimum.

Die Integration der Differentialgleichung der Destillationslinien in der Umgebung des Sattelpunktes führt mit Hilfe der Beziehung Gl. (2) zu der exakten Aussage⁵⁾⁹⁾: Die Destillationslinien biegen am Sattelpunkt hyperbelartig um. Sie werden durch zwei Grenzlinien, die sich im Sattelpunkt schneiden, in vier Kurvenscharen getrennt (vgl. Abb. 14).

Die in Spalte 3 der vorletzten Tabelle angegebenen Trennfaktoren lassen sich durch eine lineare Näherungsformel erfassen, die im wesentlichen mit Gl. (1) übereinstimmt.

$$10^4 \log \alpha_{13} = 53,8 - 31,7 (100 x_1 - 43,7) - 59,3 (100 x_2 - 24,2),$$

$$10^4 \log \alpha_{23} = -15,4 - 59,3 (100 x_1 - 43,7) - 81,3 (100 x_2 - 24,2).$$

Die Näherung wurde so berechnet, daß der zweite Koeffizient in der ersten Gleichung mit dem ersten Koeffizienten der zweiten Gleichung übereinstimmte, wie es die Thermodynamik fordert.

Wir finden durch Vergleich Gl. (1)

$$\beta_M = -2,3 \cdot 0,317$$

$$\delta_M = 2,3 \cdot 0,593$$

$$\gamma_M = 2,3 \cdot 0,813$$

$$\beta_M \gamma_M - \delta_M^2 < 0.$$

Aus Meßergebnissen gewonnene Zahlenwerte beweisen also, daß der ternäre azeotrope Punkt ein Sattelpunkt ist. In der Spalte 4 und 5 der vorletzten Tabelle sind die Trennfaktoren und die Dampfkonzentrationen, die mit Hilfe der Näherungsformel berechnet wurden, wiedergegeben. Von den 16 Konzentrationsangaben weichen nur zwei um 0,4% und nur eine um 0,3% von den Meßwerten ab.

Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß diese Näherungsformel in der weiteren Umgebung noch gültig bleibt. Trotzdem betrugen die maximalen Abweichungen nur 2%, wenn man die Formel auf die zweite Serie der Gleichgewichtsmessungen (Spalte 4 der letzten Tabelle) anwandte. Auch diese zweite Meßreihe führt zu Konnoden

(Abb. 12), die sich in ein für ein Sattelpunkssystem charakteristisches Destillationslinienfeld einfügen. Sie bestätigt weiter, daß nirgendwo im Mischungsbereich weitere Abnormitäten vorliegen.

Schließlich wurden in einem größeren Bereich des Darstellungsdreiecks Siedepunktmessungen vorgenommen. Sie sind mit einem systematischen Fehler behaftet, da die Veränderung in der Zusammensetzung der Ausgangsmischung nicht berücksichtigt wurde

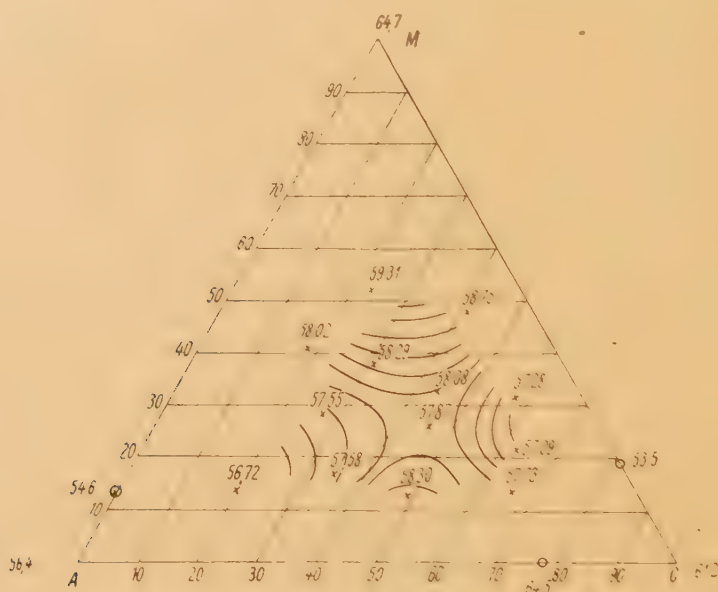


Abb. 15. Kurvenstücke konstanter Siedetemperatur (760 Torr) mit Meßpunkten.
Korodinen: ↗ Gew. % Methanol, → Gew. % Chloroform.

(vgl. oben). Die Messungen und ihre graphische Darstellung (Abb. 15) zeigen unmittelbar die sattelförmige Gestalt der Siede fläche.

Die genaue Lage des Sattelpunktes ergab sich, wenn man aus der oben erwähnten Näherungsgleichung die Konzentration berechnete, für die $\alpha_{13} = 1$ und $\alpha_{23} = 1$ war. Sie betrug

44,6 Mol % Methanol
23,8 „ Chloroform
bzw. 23,3 Gew. % Methanol
46,5 „ Chloroform.

Tabelle 6.

Eingewogene Mischung		Siedetemperatur
C_1	C_2	°C
100	0	64,59
52,5	22,9	59,31
47,7	41,2	58,75
38,0	30,4	58,29
40,9	17,8	58,02
33,2	43,8	58,08
32,2	57,4	57,28
28,5	26,8	57,55
26,2	45,8	57,87
13,4	66,2	57,73
21,6	62,8	57,09
13,6	20,0	56,72
17,1	35,0	57,59
12,6	48,7	58,30

(C_1 = Gew. % Methanol, C_2 = Gew. % Chloroform.)

EWELL und WELCH¹⁾ hatten in dem betrachteten System zehn Rektifikationen durchgeführt und als Sattelpunktzusammensetzung

23 Gew. % Methanol
47 „ „ Chloroform

angegeben.

Rektifikationsuntersuchungen.

Unter „Rektifikationslinien“ sind Kurven zu verstehen, welche die zeitliche Änderung des Rückstandes im Verlaufe einer Kolonnendestillation angeben. Jeder Rektifikationslinie ist eine Destillatlinie zugeordnet, die die Änderung des gleichzeitig auftretenden Destillats darstellt. Die Verbindungslinie des Rückstandspunktes auf der Rektifikationslinie und des zugehörigen Destillatpunktes auf der Destillatlinie ist Tangente an die Rektifikationslinie. Es gelang im Rahmen einer allgemeinen Theorie, das Rektifikationslinienfeld auf das Destillationslinienfeld zurückzuführen^{2) 19)}. Hier sollen nur die Ergebnisse kurz angedeutet und auf das betrachtete System angewendet werden. Die Rektifikationslinien und Destillatlinien beginnen bzw. enden in dem gleichen Eckpunkt oder azeotropen Punkte des

¹⁹⁾ H. LANG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. (im Druck).

Darstellungsdreiecks, in dem die Destillationslinien beginnen bzw. enden. Bei unendlicher Bodenzahl sind die Rektifikationslinien anfangs gerade. Man erhält das Rektifikationslinienfeld aus dem Destillationslinienfeld, indem man dieses von seinen Ursprungspunkten her streckt. Abb. 16 stellt Rektifikationslinienfeld und Destillationslinienfeld des Systems einander gegenüber. Man erkennt den geschilderten Sachverhalt.

Es existieren vier Scharen von Destillationslinien, die durch zwei Grenzlinien voneinander getrennt werden. Die Theorie behauptet weiter: Jeder Destillationsgrenzlinie entspricht eine Rektifikationsgrenzlinie, d. h. eine Linie, die Scharen von Rektifikationslinien

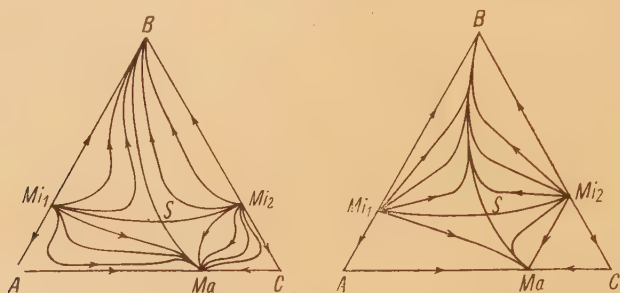


Abb. 16. Destillationslinien und Rektifikationslinien in schematischer Darstellung.

trennt. Diese verläuft zu Anfang gerade (genau wie die übrigen Linien), wenn sie im Ursprungspunkt der Rektifikationslinien beginnt (Rektifikationsgrenzlinie erster Art). In allen andern Fällen liegt eine Rektifikationsgrenzlinie zweiter Art vor, die in endlichen Bereichen stets gekrümmt ist. Eine solche muß existieren, wenn die Rektifikationslinien in zwei verschiedenen Punkten entspringen. Abb. 16 zeigt, daß aus der Destillationsgrenzlinie, die von dem binären Minimum Methanol-Aceton nach dem binären Minimum Methanol-Chloroform reicht, eine Rektifikationsgrenzlinie erster Art wird, während die Grenzlinie zwischen dem binären Maximum des Systems Aceton-Chloroform und der Methanolecke des Darstellungsdreiecks in eine Rektifikationsgrenzlinie zweiter Art übergeht.

EWELL und WELCH¹⁾ stützten ihre Angaben über Rektifikationslinienverlauf und Veränderung des Destillates nur auf die Beobachtung der Temperatur am Kolonnenkopf. Die Rektifikationslinien, die sie

zeichneten, fügen sich in die geschilderte Theorie ein. Der genaue Destillatverlauf wurde von den Autoren nicht angegeben. Seine Untersuchung gab interessante Aufschlüsse. Hier sagt die Theorie voraus: Jeder Rektifikationslinie ist eine Destillatlinie zugeordnet, jeder Rektifikationsgrenzlinie eine Destillatgrenzlinie. Sie liegt auf der konvexen Seite der Rektifikationsgrenzlinie, da die Tangente in dem Rückstandspunkt zu dem Destillatpunkt führt. Die einzelnen Kurvenscharen bedecken durch die Grenzlinien voneinander getrennte Teilgebiete des Darstellungsdreiecks. Einem Teilgebiet, in dem sich der Rückstand entlang einer Rektifikationslinie bewegt, entspricht ein anderes — bei Vorhandensein einer Grenzlinie zweiter Art größeres oder kleineres — Gebiet, in dem sich das Destillat entlang einer Destillatlinie bewegt. Daraus folgt: Die Rektifikationsgrenzlinie kann vom Destillat von der konkaven Seite her überschritten werden. Hier und in ähnlichen Fällen²⁾ wurde dann ein Fallen der Siedetemperatur des Destillates beobachtet.

Mit einer Kolonne von wenigstens 50 Böden wurden zwei Rektifikationen ausgeführt:

Tabelle 7.

Ausgangsmischung 200 ccm, 10 Gew.% Methanol, 42 Gew.% Chloroform; Durchsatz 0,5 Liter pro Std.

Entnommenes Vol. ccm	Rücklauf- verhältnis	Destillat		Temperatur am Kolonnenkopf °C
		Gew.% Methanol	Gew.% Chloroform	
0— 8	20	—	—	54,7
9— 15	—	—	—	54,7
16— 25	20	—	—	54,7
26— 40	25	—	—	54,7
41— 45	25	—	—	54,7
46— 48	25	—	—	55,8
49— 53	25	—	—	56,8
54— 62	30	19,4	21,0	57,7
63— 72	30	21,3	30,9	57,0
73— 79	30	20,2	20,0	56,0
80— 85	30	19,5	10,0	56,0
86— 93	30	19,0	12,5	56,8
94—105	35	20,1	24,8	58,0
106—115	35	20,1	45,7	—
116—121	35	19,6	55,5	60,0

Tabelle 8.

Ausgangsmischung 200 ccm, 9 Gew. % Methanol, 65 Gew. % Chloroform.

Entnommenes Vol. ccm	Rücklauf- verhältnis	Destillat		Temperatur am Kolonnenkopf °C
		Gew. % Methanol	Gew. % Chloroform	
0— 10	—	—	—	53,2
11— 16	—	—	—	54,0
17— 25	25	—	—	57,0
26— 35	25	21,7	45,3	56,8
36— 47	20	19,0	17,0	55,8
48— 54	20	18,5	9	56,2
55— 66	25	20,0	15,0	57,0
67— 78	25	21,3	31,1	58,0
79— 88	25	20,4	46,6	59,0
89— 97	30	18,4	56,9	61,0
98—105	30	—	—	63,8
106—113	30	—	—	64,5

Die Mischungen wurden hierbei auf etwa 1 % genau analysiert. Der Rückstands- und Destillatverlauf ist in Abb. 17a und 17b wieder- gegeben. In beiden Fällen ist das Destillat zuerst Minimumgemisch,

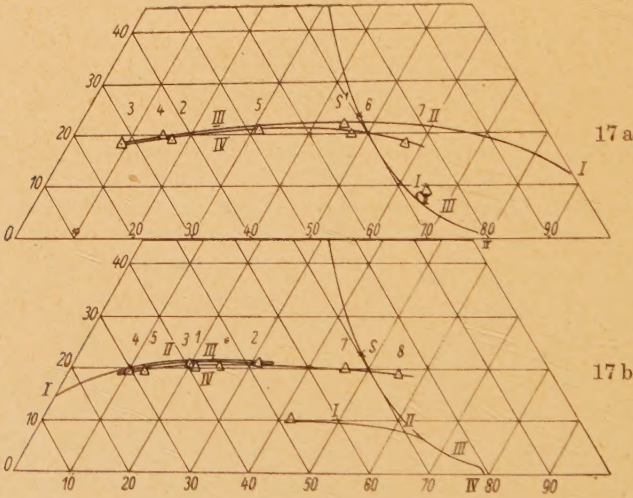


Abb. 17a. Rektifikation einer Mischung von 9% M 65% C.

Abb. 17b. Rektifikation einer Mischung von 10% M 42% C. $\triangle$ — Rektifikations-
linie, — $\triangle$ ³— Destillatlinie. Die Ziffern geben die Reihenfolge der Destillatproben an.
Die einzelnen Kurvenäste sind übertrieben auseinandergezogen.

während die Rückstandslinie gerade verläuft. Die Rückstandslinie biegt dann auf die Grenzlinie ein und gleichzeitig bewegt sich das Destillat vom Minimum nach dem Sattelpunkt hin. Der Rückstand ist nun nahe der Grenzlinie und läuft ihr entlang, das entsprechende Destillatlinienstück liegt in unmittelbarer Nähe der Destillatgrenzlinie. Beide Linien enden schließlich im Maximum. Es zeigt sich also: Sobald der Rückstand die Rektifikationsgrenzlinie erreicht hat, bewegen sich Rückstand und Destillat bei beiden Versuchen, die von Mischungen auf verschiedenen Seiten der Grenzlinie ausgingen, praktisch auf den gleichen Kurven. Die Existenz einer Destillatgrenzlinie ist somit erwiesen. Das Destillat, das ihr folgt, kommt dabei zeitweilig in Gebiete tieferer Siedetemperatur, wie aus der Tabelle und Abb. 18 hervorgeht. Zur Erklärung des letzten Stückes der Destillatgrenzlinie, muß in der Rektifikationsgrenzlinie in der Nähe des Maximums ein Wendepunkt angenommen werden. Dies erscheint auch aus anderen Gründen gerechtfertigt¹⁹⁾. Die entwickelte Theorie wurde durch weitere Beispiele^{19) 9)} belegt. Sie vermochte die beobachteten Erscheinungen befriedigend zu deuten und viele Einzelheiten der Arbeit von EWELL und WELCH¹⁾ zu klären.

Diese Arbeit ist Teil einer Dissertation, die am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt wurde. An dieser Stelle sei besonders meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor JOST, für seine Anregung und wohlwollende Förderung sowie den Herren Professor F. H. MÜLLER und Dr. HAASE für ihren Rat und ihre Hilfsbereitschaft gedankt.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg.

